

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Владимирский государственный университет  
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича  
Столетовых»  
(ВлГУ)

Институт информационных технологий и радиоэлектроники

Кафедра радиотехники и радиосистем

Полушин Петр Алексеевич

Конспект лекций  
по дисциплине «Химия радиоматериалов» для студентов ВлГУ,  
обучающихся по направлению 11.03.02 «Инфокоммуникационные  
технологии и системы связи»

Владимир – 2018

## Введение

Данный курс представляет собой дисциплину, необходимую работнику в области радиотехники и связи для выполнения своих служебных обязанностей в подавляюще большинстве возможных областей практической деятельности. В связи с этим он является актуальным и имеет социальную и общественную значимость в рамках подготовки кадров по данному направлению подготовки.

Полученные знания могут быть использованы при выполнении выпускной работы, при изучении дисциплин «Электроника», «Основы построения инфокоммуникационных систем и сетей» и др., а также при прохождении практик и в процессе разработки и проектирования радиоаппаратуры.

Содержание учебного курса соответствует требованиям Федерального Государственного образовательного стандарта высшего образования от 6 марта 2015 года.

Целями и задачами учебного курса являются:

1. Подготовка в области знания основных компонентов, используемых при создании радиоэлектронной аппаратуры.
2. Формирование практических навыков работы с элементной базой.
3. Ознакомление с основами применения современной элементной базы и перспективами ее развития.
4. Подготовка в области радиотехники для разных сфер профессиональной деятельности.

Самостоятельная (внеаудиторная) работа студентов включает закрепление теоретического материала при подготовке к выполнению и защите лабораторных заданий, а также при выполнении индивидуальной домашней работы. Основа самостоятельной работы - изучение литературы по рекомендованным источникам и конспекту лекций.

Для создания электронных приборов необходим целый арсенал материалов и уникальных и тонких технологических процессов. Современная радиотехника и особенно высокочастотная техника (радиосвязь), приборы и аппаратура радиоэлектроники требуют большого количества конструкционных и специальных радиотехнических материалов, свойства которых должны удовлетворять самым разнообразным условиям их применения. Под радиотехническими материалами принято понимать материалы, которые обладают особыми свойствами по отношению к электрическому, магнитному и электромагнитному полям.

Все материалы электронной техники подразделяются на три группы:

- электротехнические
- конструкционные
- материалы специального назначения

Электротехнические характеризуются определенными свойствами по отношению к электромагнитному полю.

Материалы разделяют по поведению в магнитном поле:

- сильномагнитные (магнетики)
- слабомагнитные

По реакции на электрическое поле:

- проводники
- полупроводники
- диэлектрики

Проводниковыми называют материалы, основным свойством которых является сильно выраженная электропроводность. К ним относят материалы с  $\rho < 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м}$

Диэлектриками называют материалы, основным свойством которых является способность к поляризации, а также возможность существования внутри их электрического поля. К ним относят материалы с  $\rho > 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{м}$

У диэлектриков рассматриваются активные и пассивные свойства.

Среди пассивных свойств:

- малая проводимость, что позволяет использовать их в качестве изоляционных материалов.  $\epsilon$  у них невелика и на нее не обращают внимание.
- способность к поляризации. Используется при изготовлении конденсаторов.  $\epsilon$  у них большое.

Активные свойства:

$\epsilon$  зависит от внешних факторов. К ним относят сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Вещества в интервале свойств между сегнетоэлектриками и пьезоэлектриками относятся к полупроводникам.

Основным свойством полупроводников является то, что их параметры очень сильно зависят от их вида и концентрации примесей. Свойства полупроводников сильно зависят от внешних факторов:

- температура
- освещенность
- радиация

Требования, которым должны удовлетворять радиоматериалы:

- 1) обладать высокими электрическими (магнитными) характеристиками.
- 2) нормально работать при повышенных, а иногда при низких температурах.
- 3) иметь достаточную механическую прочность при различных видах нагрузки, устойчивостью к тряске, вибрации, ударам...
- 4) обладать достаточной влагостойкостью, химической стойкостью, стойкостью к облучениям.

- 5) не иметь заметно выраженного старения.
- 6) удовлетворять технологичности, т.е. сравнительно легко обрабатываться.
- 7) быть недорогими и не дефицитными.

Проводниками электрического тока могут служить твёрдые тела, жидкости, а при соответствующих условиях и газы

Твёрдыми проводниками являются металлы, металлические сплавы и некоторые модификации углерода. За последнее время получены также органические полимеры. Среди металлических проводников различают:

а) материалы, обладающие высокой проводимостью, которые используют для изготовления проводов, кабелей, проводящих соединений в микросхемах, обмоток трансформаторов, волноводов, анодов мощных генераторных ламп и т.д.

б) металлы и сплавы, обладающие высоким сопротивлением, которые применяются в электронагревательных приборах, лампах накаливания, резисторах, реостатах.

К жидким проводникам относятся расплавленные металлы и различные электролиты. Как правило температура плавления металлов высока за исключением ртути ( $-39^{\circ}\text{C}$ ), галлия ( $29,8^{\circ}\text{C}$ ) и цезия ( $26^{\circ}\text{C}$ ). Механизм протекания тока обусловлен движением свободных электронов. Поэтому металлы называются проводниками первого рода. Электролитами или проводниками второго рода являются растворы солей, кислот и щелочей. Все газы и пары, в том числе пары металлов при низкой напряженности не являются проводниками. При высоких напряженностях может произойти ионизация газа, и ионизированный газ, при равенстве числа электронов и положительных ионов в единице объёма, представляет собой особую равновесную проводящую среду, которая называется плазмой.

## **Кристаллическая структура металлов**

Основное свойство кристалла – периодичность структуры (т.е. существование некоторой элементарной ячейки, дублируя которую можно получить всю структуру).

Основная классификация кристаллов:

- по виду ячеек
- по виду симметрии

В кристаллах существуют кристаллографические плоскости и оси.

Монокристаллы:

Структура соблюдается во всем образце. Анизотропия – различные свойства вдоль разных направлений. Эти направления жестко привязаны к решетке и зависят от направления оси.

Поликристаллы:

Состоят из совокупности зерен. Внутри зерен структура наблюдается, а на границе нарушена. Блочная кристаллическая структура.

Отклонения от идеальной структуры кристалла называется дефектом кристалла.

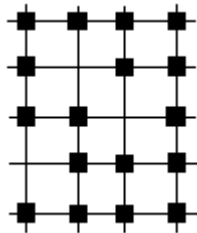
Динамические дефекты возникают при прохождении через кристалл различных типов волн. Фонон – квант непрерывной акустической энергии. Солитон – квант одиночной волны.

Статические дефекты:

- точечные (атомные)
- протяженные

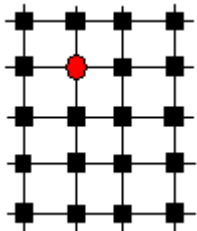
Точечные статические дефекты:

1. Вакансия

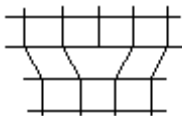


2. Вклинился чужеродный атом

- отклоняется от геометрической правильности
- электронные взаимодействия с соседями другие



3. Смещение



Протяженные статические дефекты:

- смещение слоев
- поры
- трещины
- границы зерен (поликристаллы)
- микровключения другой фазы

Появление примесей значительно меняет свойства (особенно в полупроводниках).

0,001% примеси меняет сопротивление в  $10^5 - 10^6$  раз.

Полиморфизм

Это вещество может образовывать не один вариант твердой структуры, а несколько.

Эти состояния устойчивы при различных температурах и давлении.

Аллотропные модификации ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ )

Стекла и аморфные тела

Любой системе соответствует определенная энергия. Чем более система упорядочена, тем ниже эта энергия. Система стремится к минимальному уровню энергии.

При затвердевании система стремится кристаллизоваться, но удается это не всегда. С уменьшением температуры увеличивается вязкость (уменьшается скорость перемещения атомов). При этом образуется аморфная структура, в которой регулярность не выражена.

Основные свойства:

- изотропия – нет различий в свойствах по разным направлениям
- нет четко выраженной температуры плавления
- вместо плавления – размягчение (в интервале температур)

Обычно металлы имеют кристаллическое строение, но есть и аморфные. В сплошном куске металла кристаллы его расположены случайным образом. Их очертания имеют неправильную форму, но путём медленного выращивания из расплавленного металла можно получить крупный кристалл, который называется монокристаллом.

Метод Чохральского: получение монокристалла и очистка металла.

Медленно вытягивают из расплава монокристалл, примеси остаются в расплаве. Монокристалл отличается мягкостью, но для его разрыва требуется большее усилие чем для разрыва металла.

Возможны 6 вариантов кристаллических решеток металлов:

- 1) простая кубическая  $Kr = 6$ .
- 2) объёмно центрированная кубическая  $Kr = 8$ ; Li, Na, K, Rb, Cs, Fe.
- 3) кубическая гранецентрированная,  $Kr = 12$ ; Cu, Ag, Au, Cr, Mo, W, Ca, Ni, Pt, Pd, Co, Ro, Ir, Rh, Fe.
- 4) октаэдрическая структура  $Kr = 6$ .
- 5) тетраэдрическая Ge, Pb,  $\alpha$ -Sn
- 6) гексагональная Mg, Be, Cd, Ru, Os.

Решетки металлов, принадлежащих одной подгруппе периодической системы, обычно являются одинаковыми. Железо может кристаллизоваться в гранецентрированную и в объёмно центрированную.

## Основные виды химических связей:

У каждого атома есть свой набор энергетических уровней. Набор энергий, которыми обладают электроны, называется спектром энергетических уровней. Такая картина наблюдается только у уединенных атомов. Спектр линейчатый. Когда атомов много картина усложняется.

### Ковалентная связь:

Объединение атомов в молекулу за счет обобществления электронов соседних атомов. Ковалентные связи образуются только между ближайшими, соседними атомами. Молекулы либо симметричны, либо не симметричны. У симметричных молекул общий центр всех положительных зарядов совпадает с общим центром отрицательных зарядов. Они нейтрализуются. Такие вещества называются неполярными. У несимметричных молекул общие центры не совпадают. Образуется электрический диполь. У полярных диэлектриков ковалентная связь очень прочная.

### Ионная связь (гетерополярная):

#### Металлическая связь:

Все атомы вещества теряют какие-то электроны и образуют решетку из неподвижных положительно заряженных



ионов. Все потерянные электроны обобществляются во всем объеме образца, образуя «электронный газ». У веществ с ковалентной связью обобществляются электроны только пар атомов.

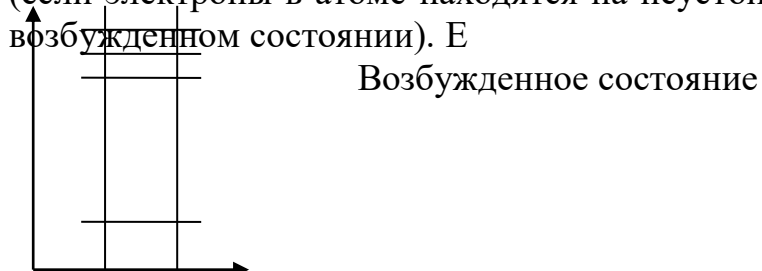
У веществ с металлической связью обобществляются любые электроны. Хорошая электропроводность, теплопроводность, ковкость.

#### Молекулярная связь (силы Ван-дер-Ваальса).

Наиболее универсальная, но наиболее слабая связь.

## Элементы зонной теории тела.

Зонная теория объясняет все явления в кристаллах при взаимодействии с электромагнитным полем. Основная идея базируется на квантовых явлениях. Этот набор – спектр энергетических уровней атома. Все уровни можно разделить на два вида. Один набор энергетических уровней устойчивый, другой неустойчивый (если электроны в атоме находятся на неустойчивом уровне, то атом находится в возбужденном состоянии). Е



## Устойчивое состояние

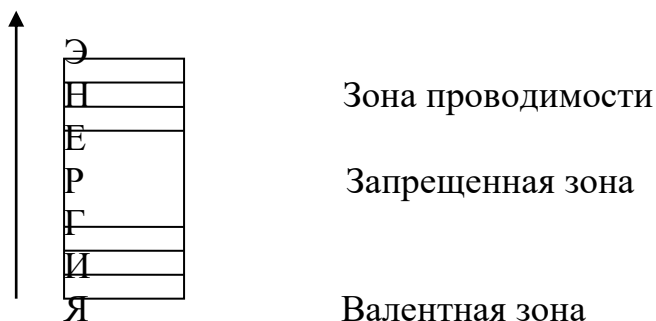
Атом стремится к минимальной энергии (из возбужденного состояния в устойчивое). При переходе из возбужденного состояния в устойчивое, энергия излучается в виде кванта. Любое вещество имеет свой спектр излучения.

Газообразная среда.

В газообразной среде атомы удалены достаточно далеко, поэтому взаимодействия между атомами практически отсутствуют, следовательно, положение энергетических уровней такое же, как у отдельных атомов. Спектр свечения газа состоит из отдельных полос.

Твердые тела.

Электронные оболочки соседних атомов перекрываются и начинают взаимодействовать друг с другом. Электроны могут переходить от одного атома к другому по средствам обмена без изменения энергии. Поэтому в твердых телах про электроны внешних оболочек нельзя говорить, что они принадлежат отдельному атому. Происходит обобществление электронов (каждый валентный электрон принадлежит как бы всем атомам).



Положение зон зависит только от структуры образца. Количество линий  $\approx 10^{20}$  (соизмеримо с количеством атомов в образце). Это приводит к тому, что зоны ведут себя двояко. На каждой линии может пребывать только определенное число атомов. У различных веществ линии могут быть полностью заполненными, либо частично незаполненными.

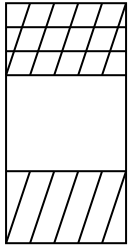
Для того чтобы определить относится ли вещество к проводникам или к диэлектрикам необходимо ответить на два вопроса:

1). Если запрещенная зона достаточно широкая, то в валентной зоне есть линии недозаполненные электронами.

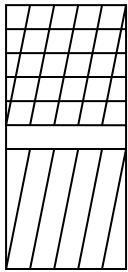
2). Все уровни валентной зоны заполнены.

Диэлектрик

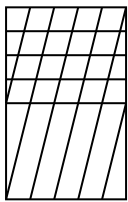




Полупроводник (запрещенная зона существует, но она очень маленькая)



Проводник (зона проводимости и валентная зоны смыкаются)



Вещество становится проводником, когда валентные электроны легко переходят в зону проводимости, либо валентная зона полностью заполнена.

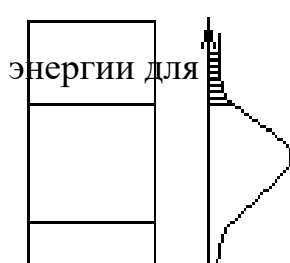
Полупроводник в случае, когда  $\Delta$  Энергия  $< 3$  эВ.

- помещаем образец в электрическое поле
- электрон должен приобрести дополнительную энергию
- получив дополнительную энергию электрон должен перейти на следующий энергетический уровень

- если все уровни заняты, то электроны упорядоченно не движутся

Следовательно, вещество является диэлектриком.

Электропроводность может появиться даже в диэлектрике, если часть электронов перевести из валентной зоны в свободную зону. При нуле градусов по Кельвину (температура абсолютного нуля  $-273^{\circ}\text{C}$ ) все валентные уровни в диэлектрике заняты, свободные уровни пустые. С повышением температуры повышается внутренняя энергия, у некоторых электронов хватает энергии для того, чтобы перейти из валентной зоны в свободную. С повышением температуры у всех диэлектриков в той или иной степени появляется проводимость. С повышением температуры сопротивление диэлектриков уменьшается.



Е

В связанной системе частицы, у которых хватает

СЗ  
проводимость

того, чтобы перейти в свободную зону имеют  
(проводимость у них появляется).

ВЗ

Для перевода электронов из валентной зоны в свободную зону необходим приток энергии. Нагревание. При комнатной температуре заштрихованная область мала и роли не играет. Проводимость мала. Если электрон перешел из валентной зоны в свободную зону, то на его месте появилась вакансия («дырка»), в которую может попадать электрон. Эта вакансия имеет положительный заряд и может перемещаться по кристаллу как отдельная самостоятельная частица.

Ширина запрещенной зоны может меняться в зависимости от следующих факторов:

- с ростом температуры увеличивается амплитуда колебаний атомов в узлах решетки

- с ростом температуры может меняться межатомное расстояние

Энергию для перехода электрона из валентной зоны в свободную может дать не только тепловое движение, но и поглощение кванта электромагнитного излучения, ядерные процессы, механические процессы (трение...). Различные аллотропные состояния тоже имеют различные свойства. Углерод → графит (проводник) → алмаз (диэлектрик)

Если в веществе имеются примеси, то эта примесь может создавать валентные зоны в местах запрещенных зон. Если концентрация мала, то атомы примеси могут создавать дискретные уровни. Если концентрация большая, то атомы взаимодействуют друг с другом, может создаться зона проводимости.

### **Металлическая связь**

Как особый вид связи осуществляется в жидком и твердом (кристаллическом) состояниях (имеется также и аморфное состояние металлов). В парообразном состоянии металлические атомы имеют ковалентную связь (т.е. общую электронную пару) и, следовательно, являются диэлектриками.

Элементарная решетка лития – кубическая объемно центрированная, следовательно, надо осуществить связь по крайней мере в элементарной решетке Li<sub>9</sub>, а валентный электрон всего один и он должен находиться между всеми восемью «соседями», поэтому он должен быть делокализован. МВС (метод валентных связей) не описывает металлическую связь в кристаллах, она может быть описана только методом молекулярных орбиталей (ММО) т.е. зонной

теорией твёрдого тела. Согласно зонной теории для всех металлов ширина запрещённой зоны = 0, например: Na...3s<sup>1</sup>, Mg...3s<sup>2</sup>, Al...3s<sup>2</sup>3p<sup>1</sup>.

#### Na

В зоне столько уровней, сколько атомов объединилось в кристалле, на каждом уровне максимум 2 электрона. 100 атомов – 100 уровней, на которых может быть 200 электронов, а есть только 100 электронов, следовательно, для Na и других его аналогов, у которых содержится 1 электрон на валентном уровне, валентная зона на половину заполнена, а следовательно, внутри валентной зоны электрон может менять энергию, а значит участвовать в проводимости. Значит валентная зона одновременно является зоной проводимости и ширина запрещённой зоны для таких металлов = 0.

#### Mg

Содержит 100 атомов, следовательно, 100 уровней, может быть 200 электронов, есть 200, следовательно, 3s зона (ВЗ) полностью заполнена, 3p – зона проводимости ЗП получается из 3p подуровней. В случае с Mg ЗП накладывается на ВЗ, и поэтому электрону не требуется большой энергии для перехода в эту зону ( $\Delta E = 0$ );

#### Al

ВЗ полностью заполнена и  $\Delta E = 0$ .

### **Электропроводность и теплопроводность металлов**

$\sigma$  – электропроводность

$$\sigma = en\mu \text{ [Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}] 10^6 - 10^4$$

Электроны в металле благодаря ничтожной массе и размерам обладают значительной подвижностью. Обозначим эту подвижность через  $\mu$  [см<sup>2</sup>/(В с)]. Поэтому если к металлу приложить некоторую разность потенциалов, электроны начнут перемещаться от отрицательного полюса к положительному, тем самым создавая электрический ток. Удельная проводимость  $\sigma$  зависит от заряда электрона и концентрации носителей, которая у большинства металлов практически одинакова.

$$\rho = 1/\sigma = RS/l; \text{ [Ом м]}$$

$$\rho = h/(ke^2n^{2/3})$$

где:

$l_{cp}$  – длина свободного пробега электрона

$k$  – постоянная Больцмана

$n$  – концентрация

$h$  – постоянная Планка

$l_{cp}$  зависит от структуры металла. При одной и той же структуре она зависит от радиуса атомов

Чистые металлы, имеющие совершенную кристаллическую решетку, обладают наименьшим значением  $\rho$ . Дефекты кристаллической решетки увеличивают сопротивление вызывая рассеяние электронов.

$$\rho = \rho_{\text{чист}} + \rho_{\text{примесей}}$$

При повышении температуры сопротивление увеличивается и причиной этого является интенсификация колебаний кристаллической решетки. Теплопроводность изменяется параллельно электропроводности.

### **Влияние различных факторов на удельную электропроводность.**

#### (1) Зависимость удельного сопротивления проводников от температуры.

$$\rho_T = \rho_0(1 + \alpha_p T)$$

$$\rho_T - \rho_0 = \rho_0 \alpha_p T$$

$$\alpha_p = \Delta\rho/(\rho T) = d\rho/(\rho dT)$$

Для большинства металлов  $\alpha_p = 1/273 = 0.004 \text{ K}^{-1}$ . Исключение составляют металлы, относящиеся к магнетикам: Fe, Ni, Co и для них  $\alpha_p$  отличается в 1.5 – 2 раза.

В настоящее время известно 23 металла, которые в интервале от 0.3 до 9.22 К обладают сверхпроводимостью

Таблица 1. Положение металлов, обладающих сверхпроводимостью.

Период	Подуровни							
	$d^2$	$d^2$	$d^3$	$d^4$	$d^5$	$d^6$	$d^7$	$d^8$
III (1)								
IV (4)		Ti	V					
V (7)		Zr	Nb		Tc	Ru		
V (1)	La	Hf	Ta		Re	Os		
VII (2)	Th		U					

В первом и втором периодах нет сверхпроводников. Нет их и в первой и второй группах.

1) Количество электронных уровней способствует проявлению сверхпроводящих свойств.

2) Большинство сверхпроводников относятся к d-элементам. У p-элементов их только 7, у f – только 2, у s – нет вообще.

Сверхпроводимость наблюдается у элементов, у которых число валентных электронов больше двух, но меньше шести, и отсутствуют ферромагнитные свойства.

#### (2) Влияние деформации на удельное сопротивление.

При деформациях (упругих растяжениях и сжатиях).

$\rho_1 = \rho(1 \pm \phi\sigma)$ ,  $\sigma$  – механическое напряжение в сечении образца (в Паскалях),  $\phi$  – коэффициент механического напряжения ( $\text{Па}^{-1}$ ).

Изменение  $\rho$  объясняется изменением амплитуды колебаний узлов кристаллической решетки металла. Пластическая деформация увеличивает сопротивление вследствие изменения кристаллической решетки. При рекристаллизации путем термической обработки, удельное сопротивление может быть вновь снижено до первоначального значения. Сжатие при деформации может привести к снижению  $\rho$  за счет уплотнения металла, набухания оксидных пленок и т.д. Некоторые металлы при высоком давлении переходят в сверхпроводящее состояние.

### (3) Размерные эффекты.

Удельное сопротивление тонких пленок, толщина которых соизмерима с длиной свободного пробега электрона, больше, чем удельное сопротивление в толстых слоях.  $R_{\square}$  численно равно  $R$  участка пленки, длина которого равна его ширине (при протекании тока через две его противоположные грани).

$$R_{\square} = \rho \delta / \delta$$

$\rho \delta$  – удельное сопротивление пленки толщиной  $\delta$ .

Температурный коэффициент удельного сопротивления тонких металлических пленок может быть с “+” и с “-”. При увеличении толщины пленки  $\alpha_{\rho \delta}$  стремится к  $\alpha_{\rho}$  в монолитных образцах.

### (4) Сопротивление проводников при высоких частотах.

При высоких частотах электромагнитное поле проникает в технический проводник на большую глубину, большая часть тока сосредоточена у поверхности проводника. Поверхностное сопротивление  $R_S = \rho / \Delta$ ,  $\Delta$  – глубина проникновения тока.

### (5) Связь между удельной теплопроводностью ( $\lambda_T$ ) и удельной проводимостью ( $\sigma$ )

Они изменяются параллельно  $\lambda_T / \sigma = aT$ . При комнатных температурах (область III)  $\sigma \sim T^{-1}$ , а  $\lambda_T$  не зависит от температуры. При низких температурах (ниже  $\Theta$ ) теплопроводность возрастает, проходит через... и стремится к нулю.

### (6) Термо-ЭДС

при соприкосновении двух металлов возникает разность потенциалов. Причина ее возникновения заключается в различной концентрации электронов и различной работе выхода электронов. Если температура спаев одинакова, то суммарная разность потенциалов в замкнутой цепи равна нулю. Если температура спаев разная, то возникает термо-ЭДС, являющаяся функцией температуры.

$$u = A(T_1 - T_2).$$

## **Электродные потенциалы металлов. Электродвижущие силы**

### Возникновение электродного потенциала на границе раздела металл – вода.

Кристаллическая решетка металла представляет собой положительно заряженные ионы, между которыми находятся свободные электроны. При погружении металла в воду, полярные молекулы воды извлекают, частично, ионы

металла в раствор, оставляя на поверхности металла избыточные электроны, заряжая поверхность металла отрицательно. Большая часть положительных ионов остаётся у поверхности металла со стороны воды, создавая адсорбционный слой, размер которого составляет радиус ионов. Отдельные ионы за счет диффузии уходят в глубь воды, составляя диффузионный слой, размер которого соответствует нескольким радиусам ионов. Таким образом на поверхности металла – отрицательный заряд, а в воде в основном положительный заряд. Получается двойной электродный слой, или говорят, что возникает электродный потенциал металла. Обозначается он буквой  $\psi$ . Падение его наблюдается в адсорбционном слое  $l_1$  и постепенно в  $l_2$ . Механизм возникновения электродного потенциала подчиняется уровню:



$[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_m]^{n+}$  – гидратированный ион.

Вода вытаскивает ионы металла на поверхность.

Поскольку поверхность металла заряжена отрицательно, то говорят об отрицательном электродном потенциале. Величина электродного потенциала зависит от трех энергетических факторов.

1) Энергия ионизации  $E_{\text{и}}$  (та энергия, которую надо затратить, чтобы оторвать электрон от нейтрального атома и превратить атом в положительно заряженный ион)  $\text{Me} - \bar{e} \rightarrow \text{Me}^+ - E_{\text{и}}$

2)  $E$  кристаллической решетки.  $E_{\text{кр}}$  (это та энергия, которую затратить, чтобы разорвать химические связи в кристаллической решетке и удалить частицы друг от друга на бесконечно большое расстояние).

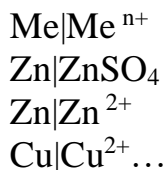
3)  $E$  гидратации (активации)  $E_{\text{гидр}}$  (энергия, которая выделяется при взаимодействии положительно заряженных ионов с нейтральными молекулами воды)  $\text{Me}^{n+} + m\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_m]^{n+} + E_{\text{гидр}}$

Все эти энергии измеряются в кДж/моль

Чем меньше  $E_{\text{и}}$ , чем меньше  $E_{\text{кр}}$ , и чем больше  $E_{\text{гидр}}$ , тем более отрицательный электродный потенциал возникает на металле. Все металлы при контакте с водой качественно ведут себя одинаково, а количественно по-разному. В частности щелочные металлы полностью переходят в ионное состояние, потому что  $E_{\text{и}}$ ,  $E_{\text{кр}}$  малы, а  $E_{\text{гидр}}$  выделяется много, следовательно, происходит практически реакция с водой. Что касается благородных металлов, то они посылают ионы в раствор, но в очень незначительном количестве. Промежуточные металлы (Pb, Hg...) посылают большие количества ионов в раствор.

(2) Возникновение электродного потенциала на границе раздела металл – электролит.

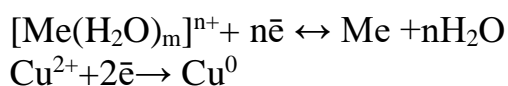
Чаще всего металл контактирует с раствором электролита. Даже в атмосферных условиях в пленке влаги растворены различные газы:  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ... Частный случай: контакт металла с раствором, содержащим его ионы (металл в растворе соли металла)



В этом случае все металлы можно разделить на две группы: одна группа – так называемые активные металлы, качественно ведут себя как в воде т.е.



Но возникает менее отрицательный электродный потенциал, т.к. ионы из раствора могут входить в кристаллическую решетку (Ni, Fe...). Пассивные металлы (Cu, Hg, Ag...) не переходят в ионное состояние при контакте с раствором их соли, а наоборот, ионы металла из раствора восстанавливаются на поверхность металла положительно.



Возникает положительный электродный потенциал, а избыточные анионы соли создают отрицательный заряд у поверхности металла. Измерить абсолютное значение электродного потенциала практически невозможно, измеряют ЭДС гальванического элемента в котором один электрод исследуемый, а другой – электрод сравнения, чаще всего водородный электрод, потенциал которого условно принят за 0. И это ЭДС считается электродным потенциалом данного электрода (по водородной шкале) и называется стандартным (нормальным) электродным потенциалом. Этот ряд водорода называется ещё рядом напряжений или рядом активности металла.

Li Li <sup>+</sup>	Rb Rb <sup>+</sup>	K K <sup>+</sup>	Cs Cs <sup>+</sup>	Al Al <sup>3+</sup>	Mg Mg <sup>2+</sup>	Z n Zn <sup>2+</sup>	F e Fe <sup>2+</sup>	N i Ni <sup>2+</sup>	S n Sn <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub>  2
- 3.045	-2.925	- 2.925	-2.923	-1.662	-1.18	- 0.763	- 0.44	- 0.25	- 0.126	

Измеряется в Вольтах

Чем больше положительный электродный потенциал, тем устойчивее металл в контакте с другими металлами, следовательно, он труднее окисляется, а его положительные ионы легче восстанавливаются из растворов электролитов, следовательно, легче получить этот металл из вольтных растворов на катоде в случае электролиза.

Используя электродные потенциалы можно говорить о коррозионной стойкости металлов и методах защиты от коррозии. Используя электродные потенциалы можно осуществлять очистку металлов от различного рода примесей, более или менее активных, чем сам металл и т.д.

(3) Электрохимическая коррозия металлов и методы защиты от нее.

Коррозия металлов это самопроизвольное разрушение металлов под действием окружающей среды. По механизму коррозионного разрушения различают:

1) Химическая коррозия, т.е. окислительно-восстановительное взаимодействие или гетерогенная химическая реакция без возникновения электрического тока. Она осуществляется в газах при высоких температурах или в жидкостях не электролитах.

2) Электрохимическая коррозия. Происходит в атмосферных условиях и в жидкостях электролитах с возникновением электрического тока в результате работы микро и макро гальванических пар. Микрогальванические пары создаются в результате наличия примесей в металле, а макрогальванические – в результате контакта металлов друг с другом. Поскольку на поверхности металла всегда есть плёнка электролита, то возникает гальвано электричество.

Чтобы избежать коррозии:

1) Использовать чистые металлы, они практически не подвергаются коррозии

2) Катодная защита: подсоединить к источнику постоянного тока к отрицательно заряженному электроду.

3) Протекторная защита: более активный металл присоединить к корпусу и он (металл) будет подвергаться разрушению, а основной металл (корпус) при этом разрушению не подвергается пока не разрушится протектор.

4) Металлические покрытия, которые классифицируются на анодные и катодные. Анодные – более активный металл, катодные – менее. И те, и другие в равной степени защищают от коррозии, если не нарушена целостность покрытия. В случае нарушения покрытия (трещины, неплотное покрытие) наиболее эффективны анодные покрытия.

5)

### **Классификация металлов**

#### (1) физические свойства металлов

группа и название металлов	d кг/м <sup>3</sup> плотность при 20°C	Температура °C		теплопроводность, Вт/мК при 20°C	ρ удельное сопротивление *10 <sup>6</sup>
		плавления	кипения		
лёгкие цветные металлы					
Al	2699	660	2060	211.0	0.0265
Mg	1740	650	1107	157.4	0.047



Ti	4540	1800	34 00	14.9	0.47
тяжелые цветные металлы					
Ni	8900	1455	27 30	58.6	0.068
Zn	7140	419	90 7	111.1	0.059
Sn	7300	232	22 70	63.1	0.115
Cu	8960	1083	26 0	385.2	0.0167
Pb	1134 0	327	17 40	34.6	0.2065
малые цветные металлы					
Mo	1020 0	2625	48 00	140	0.0517
W	1935 0	3377	60 00	160	5.03
благородные цветные металлы					
Au	1932 0	1063	26 00	311	0.0225
Ag	1049 0	960	22 10	421	0.0159
Pt	2145 0	1773	44 10	69.9	0.109
редкие металлы					
Ge	5360	958	17 60	—	0.89 (при 0)
Nb	8570	2420	37 00	—	0.131
Ta	1160 0	2850	50 50	54.4	0.124

(2) Металлы высокой проводимости Cu, Ag, Al.

Медь (Cu), достоинства

- 1) малое удельное сопротивление (уступает только серебру)
- 2) достаточно высокая механическая прочность
- 3) удовлетворительная стойкость к коррозии
- 4) хорошая обрабатываемость (прокатывается в листы, в ленту, протягивается в проволоку)
- 5) относительная легкость пайки и сварки

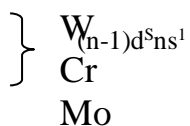
Содержание примесей влияет на различные свойства меди. Медь марки М1 содержит 99.90% меди, примеси 0.10%, медь марки М0 содержит 99.95% меди, примеси 0.05%. Если в примесях Zn, Cd, Ag, то они снижают электропроводность на 5%, а Ni, Sn или Al – на 25 – 40%. Еще более сильное влияние оказывают примеси Be, As, Fe, Si и P, которые снижают электропроводность на 55% и более. Поэтому медь очищают различными способами: до 99.97% электролитическим способом.

В вакуумных печах получают медь, содержащую 99.99% меди. Эта медь имеет электропроводность примерно равную электропроводности Ag. Из специальной меди изготавливают детали магнетронов, аноды мощных генераторных ламп, выводы энергии приборов СВЧ, некоторые типы волноводов и генераторов; ее используют для изготовления фольгированного гетинакса, в микроэлектронике в виде осажденных на подложке пленок, играющих роль проводящих соединений между функциональными элементами схемы.

Алюминий почти в 3.5 раза легче меди. Марка А97 (0.03% примесей) используется для изготовления алюминиевой фольги и электродов. А999 (0.001% примесей). Оксидная пленка предохраняет алюминий от коррозии, но создает большое сопротивление в местах спайки, что затрудняет пайку обычными методами. Из оксидированного алюминия изготавливают различные катушки без дополнительной изоляции, но при большой толщине  $Al_2O_3$  уменьшается гибкость, и увеличивается гигроскопичность.

### (3) Тугоплавкие металлы

Температура плавления более 1700°C. Основными тугоплавкими металлами являются металлы, стоящие в середине периода, у которых наряду с металлическими связями есть еще и ковалентные



Один электрон участвует в металлической связи, т.е. делокализован, обобществлен всем кристаллом, а остальные d электроны принимают участие в ковалентной связи. Ковалентная связь прочна. Кристаллическая решетка имеет высокую энергию связи, и требуются высокие температуры, чтобы эту связь разрушить. Для этих металлов характерна высокая твердость, но в то же время они обладают низкой пластичностью. К металлам с высокой температурой плавления относятся W, Mo, Ta, Nb, Cr, V, Ti, Re, Zr; температура плавления [1700;3500]°C. W самый тугоплавкий. Имеет высокую механическую прочность. Используется в качестве нитей в лампах, электронных лампах, в рентгеновских трубках, используется при глубоком вакууме. Недостатки: трудная обрабатываемость и образование оксидных пленок.

### (4) Благородные металлы

Не взаимодействуют (почти) с окружающей средой в связи со своей химической стойкостью

Au 99.998%  
Ag 99.9999%  
Pt 99.9998%  
Pd 99.94%

Au – является контактным материалом для коррозионно стойких покрытий  
Ag с высокой проводимостью используется в качестве высоких контактов в качестве электродов, производстве конденсаторов

Pt – для изготовления термомпар, чувствительных приборов

Pd – заменитель платины (дешевле в 4-5 раз)

(5) Металлы со средним значением температуры плавления.

Fe, Ni, Co

(6) Металлы с невысокими температурами плавления.

Стоят они в нижней части периодической системы: имеют большой радиус, и, как правило, у них нет свободных (не спаренных) d-электронов, и для них характерна металлическая связь. Pb, Sn, Ga, In, Hg. Hg применяется в качестве жидких катодов.

## Сплавы

Одним из важнейших свойств металлов является образование сплавов. Расплавленные металлы растворяются друг в друге, образуя при отвердевании твердые смеси – сплавы. Металлическим сплавом называется фаза или комплекс фаз, образующихся при сплавлении металлов при условии сохранения металлических свойств: электро- и теплопроводность. В металлических сплавах сохраняются связи, т.е. и наличие свободных электронов. Если образуются ковалентные связи, то образуются интерметаллические неорганические соединения.

Все металлы по величине диаметра атомов делятся на:

1) при диаметре  $2.2-3\text{\AA}$  металлы образуют между собой непрерывные твердые растворы. (Mn, Fe, Ni)

2) при диаметре  $>3\text{\AA}$  – не смешиваются с металлами середины длинных периодов. (K, Ca, Si)

3) при диаметре  $<2\text{\AA}$  (не металлы) – образуют ограниченные твердые растворы или фазы внедрения. (Ti, V, Cr)

3-х компонентные системы представляют собой треугольник Гиббса, вершины которого – чистые вещества А, В, С. Соответствующие свойства – в области, перпендикулярной к треугольнику.

Существуют 3-7 компонентные сплавы

Сплавы высокой проводимости.

1) Бронзы – сплавы на основе Cu. Помимо чистой Cu применяют сплавы, содержащие небольшое количество олова (Sn), кремния (Si), фосфора (P),

бериллия (Be), хрома (Cr), магния (Mg), кадмия (Cd). При этом  $\rho$  увеличивается, зато сплавы обладают более высокими механическими свойствами. Предел при растяжении = 8350 Па. Особенно удачен Cd. При малом уменьшении  $\sigma$ , приводит к значительному увеличению прочности. Еще больше прочности у бериллиевой бронзы.

Латуни – повышенное значение относительного удлинения при увеличении предела прочности. Это обеспечивает технологические преимущества (изготовление токопроводящих деталей).

## 2) Сплавы алюминия.

Альдрей – содержит 0.3-0.5% Mg, 0.4-0.7% Si, 0.2-0.3% Fe; сохраняет лёгкость алюминия, близок ему по сопротивлению, приближен по механической прочности к твердотянутой меди.

## Сплавы для электровакуумных приборов.

На основе металлов со средней температурой плавления (Fe,Ni) созданы сплавы, которые широко применяются в электровакуумных технологиях, т.к. они обладают  $\alpha_L$  – коэффициент линейного температурного расширения, позволяют получать сокращенные металлические конструкции и спаи со стеклом.

Инвар (Н36) – сплав Fe и 36% Ni  
 $\alpha_L = 1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  при  $T = (-100)-100^\circ\text{C}$ .

Ковар – Fe + 29% Ni + 17% Co  
 $\alpha_L = 4.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

$\rho = 0.5 \rho$  инвара.

Инвар и ковар применяют для герметизации изделий путём сварки со стеклом, для изготовления конденсаторов с переменной ёмкостью.

Платинид (Н47) – Fe и 47% Ni  
 $\alpha_L \approx \alpha_L$  Pt и стекол.

Используется как вводы в стеклянные баллоны

## Припой – сплавы для пайки.

Температура плавления припоя < температуры плавления соединения.

На границе металл – припой: припой смачивает металл, растекается и заполняет зазоры, при этом компоненты припоя диффундируют в основной металл, следовательно образуется промежуточная прослойка. Припой делят на мягкие и твердые: мягкие - температура плавления < 300°C, твердые - температура плавления > 300°C. Механическая прочность мягких припоев 16-100 МПа, у твердых 100-500 МПа. Мягкие припой – оловянно-свинцовые, твердые – Cu, Zn, Ag с добавлением вспомогательных материалов.

Вспомогательные материалы (флюсы):

- 1) растворять и удалять оксиды из спаиваемых металлов.
- 2) защищать в процессе пайки поверхность от окисления.
- 3) уменьшать поверхностные натяжения

- 4) уменьшать растекаемость и смачиваемость припоя

По оказываемому действию:

- 1) активные (кислотные:  $\text{HCl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , хлористые и фтористые металлы) – интенсивно растворяют оксидную пленку, но после пайки вызывают коррозию, следовательно, нужна тщательная промывка. При монтажной пайке применение активных флюсов запрещено.

- 2) Бескислотные флюсы – канифоль и флюсы на ее основе с добавлением спирта и глицерина.

- 3) Активированные – канифоль + активаторы (солянокислый диметиламин) – пайка без предварительного удаления оксидов после обезжиривания.

- 4) Антикоррозийные флюсы на основе  $\text{H}_2\text{PO}_3$  с добавлением контактолов

Контактолы:

- 1)  $\text{Ag}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pd}$ , в порошкообразном виде используют в качестве проводящей фазы в пасте.

- 2) Высокомолекулярные вещества. Применяются для получения контактов между металлами, металлами и полупроводниками, создания электродов, экранирования от помех...

### Керметы

Металлоэлектрические композиции с неорганическими связующими для резисторов, волноводных нагрузок с повышенным значением  $\rho$ .

### Сплавы высокого сопротивления

Для электроизмерительных приборов, образцовых резисторов, реостатов, электронагревательных приборов.

Среди большого количества сплавов наиболее распространены сплавы на медной основе: манганин и константан. Хромоникелевые и железо-хром-алюминивые сплавы.

Манганин:  $\text{Mg} - 12\%$ ,  $\text{Ni} - 2\%$ ,  $\text{Cu} - 86\%$

Константан:  $\text{Cu} - 60\%$

$\max \rho$  и  $\min \alpha_p \approx 0$  или  $< 0$ . При нагреве образуется пленка оксида – оксидная изоляция. Константан в паре с  $\text{Fe}$  или  $\text{Cu}$  дает термо-ЭДС.

Хромоникелевые сплавы – изготовление нагревательных элементов, резисторов.

$\text{Fe-Cr-Ni}$  (фехроль, хромель) – дешевые сплавы для мощных нагревательных устройств. Недостаток – хрупкость и твердость.

Резистивные сплавы: РС 37-10 –  $\text{Cr} 37\%$ ,  $\text{Fe} 10\%$ ,  $\text{Ni} 53\%$ . РС 37-01 –  $\text{Cr} 37\%$ ,  $\text{Fe} 1\%$ ,  $\text{Ni} 69\%$ .

Сплавы для термопар:

- 1) капель –  $56\% \text{Cu}$ ,  $44\% \text{Ni}$

- 2) олимпель –  $95\% \text{Ni}$ ,  $5\% \text{Al}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Mg}$

- 3) хромель – 90% Ni, 10% Cr
- 4) платинородий – 90% Pt, 10% Rd

Наибольшую термо-ЭДС имеют 1) и 2).

### Контактные явления

Чем больше разница между  $\mathcal{E}_{FA}$  и  $\mathcal{E}_{FB}$ , тем сильнее контактные явления ( $\mathcal{E}_{FA} \neq \mathcal{E}_{FB}$ ). При контактировании различных материалов возникает более интенсивный переход электронов, от материалов у которых уровень электронов больше к материалам, уровень электронов которых меньше. Переход электронов заканчивается, когда  $\Delta\phi$  нейтрализует уровень Ферми. Проводимость сплавов может очень сильно отличаться от проводимости исходных веществ.

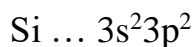
### Проводники на основе окислов

Обычные диэлектрики при неполном окислении и введении примеси приобретают проводящие свойства. Это свойство используется для создания контактных и резистивных слоев. Наибольший интерес представляет двуокись олова. У нее прекрасное сцепление со стеклом и керамикой. Двуокись олова устойчива к агрессивным химическим средам. Наиболее ценное ее свойство – оптическая прозрачность, в том числе в ИК-диапазоне.

## **Неметаллические материалы**

### **Атомная (ковалентная) кристаллическая решетка**

В узлах решетки находятся нейтральные атомы, связанные друг с другом ковалентной связью (общей электронной парой), т.е. перекрывание электронных облаков. Ковалентная связь обладает насыщенностью и направленностью и поэтому координационное число определяется именно этими факторами. Наиболее типична ковалентная связь для алмаза, кремния и карбида кремния



$\text{Si}^* \dots 3s^1 3p^2$  – возбужденное состояние  $\Rightarrow sp^3$  гибридизация  $\Rightarrow$  выравнивание электронных орбиталей.

Плотноупакованные тетраэдры (кубическая сингония)  $k = 4$  – координационное число

Ковалентная связь является прочной  $\Rightarrow$  ковалентные кристаллы обладают высокой температурой плавления ( $3500^\circ\text{C}$  – алмаз,  $1400^\circ\text{C}$  – Si), высокой твердостью, но отсутствием пластичности  $\Rightarrow$  хрупкость. Между частицами (атомами) имеется определенная электрическая плотность, т.к. электроны между атомами обобществлены  $\Rightarrow$  есть предпосылки для проводимости, но электронная пара локализована между атомами, поэтому эти электроны не могут участвовать в проводимости. Для того чтобы они были носителями тока, нужно их делокализовать, т.е. разорвать химические связи, поэтому при низких температурах эти кристаллы являются диэлектриками. При нагревании возможна

делокализация, и тогда такие кристаллы могут обладать проводимостью, т.е. быть полупроводниками.

С точки зрения зонной теории, в результате расщепления валентных энергетических уровней образуется валентная зона. Все электроны В.З. участвуют в химической связи ( $Sp^3$  гибридизация), электронные уровни возбужденного состояния образуют зону проводимости (4S), которая при низких температурах практически пуста. Между этими зонами имеется энергетический барьер, который называется запрещенной зоной (ЗЗ), и если этот барьер велик ( $\Delta E > 5 \text{ эВ}$ ), т.е. прочные ковалентные связи, то такие твердые тела будут обладать диэлектрическими свойствами (алмаз). Если  $\Delta E = 0.1\text{-}4 \text{ эВ}$ , который относительно легко преодолеть, то такие твердые тела будут обладать полупроводниковыми свойствами (Si, Ge), т.е. менее прочная ковалентная связь.

### **Ионная кристаллическая решетка**

В узлах решетки находятся положительные и отрицательные ионы, связанные друг с другом кулоновским взаимодействием. Ионная связь не направлена и не насыщаема, поэтому количество партнеров (координационное число) не зависит от свойств атомных орбиталей, а определяется относительными размерами положительно и отрицательно заряженных ионов. В кристаллических решетках NaCl координационное число = 6, SeF = 8, ZnS = 4. Структура Cl – ОЦК образуется, если отношение радиусов аниона и катиона = 1 – 1.37. Структура NaCl – ГЦК решетка, отношение радиусов = 1.37 – 2.44. Структура ZnS – тетраэдрическая, отношение радиусов = 2.44 – 4.44. Кулоновское взаимодействие обладает высокой энергией => все ионные кристаллы имеют высокую температуру плавления. Ионные кристаллы растворяются в полярных растворителях ( $H_2O$ ), и растворимость зависит от энергии кристаллической решетки, т.е. зарядов аниона и катиона. По своим электрическим свойствам ионные кристаллы должны обладать диэлектрическими свойствами. Чистая ионная связь встречается крайне редко, за чисто ионную связь принимают , в остальных случаях – доли ионной связи. Всякое отступление от чисто ионной связи приводит к появлению носителей тока => к полупроводниковым свойствам. Расплавленные (растворенные) ионные кристаллы являются электролитами => проводниками электрического тока 2-го рода, при этом носителями тока являются ионы.

### **Молекулярная кристаллическая решетка**

В узлах решетки находятся нейтральные молекулы, связанные друг с другом силами межмолекулярного взаимодействия. Эти силы, в зависимости от состава и строения молекулы, делятся на:

1) Ориентационное взаимодействие – между полярными молекулами, когда они ориентируются относительно друг друга

$$U_{op} = (-2\mu^4)/(3r^6kT), \mu - \text{дипольный момент.}$$

2) Индукционное взаимодействие – между полярной и неполярной молекулами => возникновение индуцированного дипольного момента => деформация молекулы:

$$U_{\text{инд}} = (-2\alpha\mu^2)/(r^6)$$

3) Дисперсионное взаимодействие – возникает между неполярными молекулами за счет возникновения мгновенных дипольных моментов в результате движения электронов внутри молекулы.

$$U_{\text{дис}} = (-3\alpha^2 h\nu_0)/(4r^6); h\nu_0 - \text{энергия колебания атомов.}$$

### **Ван-дер-ваальсовое взаимодействие.**

$$W_{\text{ВВ}} = \alpha w_{\text{ор}} + \beta w_{\text{инд}} + \gamma w_{\text{дис}}$$

$$\alpha + \beta + \gamma = 100\%$$

$$\text{Ar (аргон)} - 100\% w_{\text{дис}}$$

Дисперсионные силы – это физическое взаимодействие, энергия которого очень мала – в сотни раз слабее, чем химическая связь, поэтому вещества, имеющие молекулярную решетку с участием ван-дер-ваальсовых сил, отличаются очень низкими механико-техническими характеристиками и очень низкими температурами плавления (возгоняются при комнатной температуре). Неорганические соединения в обычных условиях не образуют молекулярную решетку => твердых тел с такой решеткой практически не существует (исключение  $I_2$ ). В основном органические вещества, поэтому они имеют довольно низкие температуры плавления и очень непрочные кристаллические решетки. В органических веществах кроме ван-дер-ваальсовых сил значительное влияние оказывает так называемая водородная связь – связь между молекулами, содержащими H, связанный с очень электроотрицательными элементами внутри молекулы. Водород стремится внедриться в оболочку соседней молекулы, создавая полимеры за счет водородной молекулы  $(\text{HF})_n$ .

Кислород в значительной мере стягивает электронную оболочку водорода  $(\text{H}_2\text{O})_n$ . Молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  полимерны (ди- три- меры) => аномально поведение воду относительно температуры кипения.

Водородная связь в кристаллических решетках полимеров проявляет себя настолько сильно, что механическая прочность и температура плавления определяется прочностью водородной связи и при механических нагрузках или нагревании происходит разрыв неводородной связи (в 10 раз прочнее чем ван-дер-ваальсовое взаимодействие, и слабее, чем ковалентная связь). С точки зрения электрических свойств, электронная плотность между молекулами практически отсутствует => молекулярные кристаллы – диэлектрики. Однако диэлектрические свойства выражены по-разному – быть либо высоко- либо низкочастотными, в зависимости от состава и структуры молекулы. Есть небольшая группа полупроводниковых соединений – это полимеры с сопряженными связями.

### **Введение в химию полупроводников**



	металлы	полупроводник и (п/п)	диэлектрики
$\rho$ (Ом см)	$10^{-6} - 10^{-3}$	$10^{-4} - 10^9$	$10^9 - 10^{19}$
$\Delta E$	0	0.1 – 4(5) эВ	>5 эВ
$\Delta\rho/\Delta T$	>0	<0	<0

П/п. в системе Д.И.Менделеева (элементарные/простые полупроводники)

I <sub>A</sub>	II <sub>A</sub>	III <sub>A</sub>	IV <sub>A</sub>	V <sub>A</sub>	VI <sub>A</sub>	VII <sub>A</sub>	VII <sub>I<sub>A</sub></sub>
металлы		B 1.1 эВ	C 5.5 эВ	P 1.5 эВ	S 2.5 эВ	диэлектрики	
			Si 1.1 эВ	As 1.2 эВ	Se 1.7 эВ		
			Ge 0.72 эВ		Te 0.36 эВ	I 1.25 эВ	
			$\alpha$ - Sn 0.1 эВ				

С увеличением радиуса атома ширина запрещенной зоны уменьшается, т.к. ослабевают химические связи. В элементарных п/п характер химической связи, в основном, ковалентный. Электронная пара локализована между атомами и при температуре абсолютного нуля все эти простые полупроводники являются диэлектриками.

Кристаллическая решетка алмазоподобных полупроводников представляет собой плотно упакованные тетраэдры (вытекает из структуры атомов). Участие в связи принимают и гибридные орбитали, направленные к вершине. Вся валентная зона заполнена. Зона проводимости (4S) – эта зона еще более возбужденного состояния – практически пустая.

$\Delta E = 1.1$  эВ при абсолютной температуре больше 0 электроны могут попадать в зону проводимости, т.е. вырваться из локализованного состояния, разорвать химические связи, при этом электрон в зоне проводимости будет свободно менять энергию, а значит может участвовать в проводимости. ЭДП – собственная проводимость п/п. Истинными носителями тока являются электроны.

Общая характеристика элементарных п/п:

№	элемент	порядковый номер	атомный радиус, нм	$\Delta E$ , эВ	температура плавления
1	C (алмаз)	6	0.077	5.6	3800
2	Si	14	0.177	1.21	1423
3	Ge	32	0.122	0.78	937

4	Sn (серое)	50	0.156	0.88	232
5	Pb	82	0.175	0	327

C – изолятор

Pb – металл

В ряду C – Sn наблюдается падение  $\Delta E$  и температуры плавления, увеличение проводимости и длины ковалентной связи. Последнее играет существенную роль т.к. это уменьшает ее прочность и энергию этой связи. Закономерный рост проводимости, а также уменьшение  $\Delta E$  и температуры плавления, микро твердости является следствием прочности связи. Благодаря своим свойствам Si и Ge являются основными п/п материалами, из которых изготавливают диоды и триоды, термосопротивления, оптические линзы.  $\Delta E(\text{Si}) > \Delta E(\text{Ge}) \Rightarrow \text{Si}$  приборы работают при более высоких температурах: температура работы Ge = 60-80°C, а температура работы Si = 200°C, более того Si самый распространенный элемент после O  $\Rightarrow$  Si находит все большее применение благодаря новым методам его очистки.

Из элементов V группы при определенных условиях п/п свойства проявляют P, As, Sb. Однако п/п модификации этих элементов малодоступны, но они являются важнейшими п/п образующими (GaAs, AlP, InSb). Из элементов VI группа – Se, Te. Se является важнейшим п/п материалом, п/п образующим элементом, на основе которого получают селениды металлов. Te самостоятельного применения не имеет, но теллуриды широко применяются в качестве п/п материалов. S(сера) – изолятор, хотя она обладает сильно выраженной фотопроводимостью. S является основой сульфидов (Ag, Cd, Pb). В группе S-Se-Te с увеличением порядкового номера  $\Delta E$  уменьшается. III В – единственный1 элементарный п/п, который не применяется: высокая температура плавления, значительная  $\Delta E = 1.58$  эВ, распространенность в природе (в 10 раз > Ge); недостаток – трудность получения в высокой степени чистоты монокристаллов.

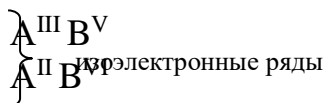
### **Полупроводниковые соединения.**

Химическая связь в п/п соединениях.

Специальной связи в п/п соединениях нет. Химические связи в п/п разнообразны, исключается только металлическая связь. Преимущественно связь ковалентная.

#### Классификация полупроводниковых соединений.

- 1) По типу образователя: оксиды, сульфиды, арсениды, фосфиды и т.д.
- 2) По типу кристаллической решетки: алмазоподобные ...
- 3) По положению в периодической системе.



$A^I B^{VII}$   
 $A_2^{III} B_3^{VI}$   
 $A^I B^{III} C_2^{VI}$   
 $A_2^I B^{V III} C^{IV} D^{VI}$   
 И т.д.

П/п соединения  $A^{III} B^V$

$A^{III}$	$B^V$	
B	N	диэлектр ик
Al	P	полупров одник
Ga	As	
In	Sb	
Te	Bi	металл

С увеличением  $(Z_A + Z_B)/2$  наблюдается закономерное изменение  $\Delta E$  и температуры плавления (из увеличения радиуса атома следует уменьшение прочности ковалентной связи).

соедине ние	энерг ия к.р.	темпера тура плавления	$\Delta E$ , эВ	подвижность носителей тока, $\mu$	
				e	p
AlP	190	2000	2.42	—	—
GaP	170	1467	2.25	300	150
InP	150	1055	1.28	6000	650
AlAs	170	1700	2.16	—	—
GaAs	146	1237	1.4	—	—
InAs	130	943	0.46	—	—
AlSb	160	1070	1.6	—	—
GaSb	133	712	0.79	—	—
InSb	121	536	0.18	—	—
Si	204	1421	1.21	—	—
Ge	178	937	0.78	—	—

$A^{III} B^V$

Алмазоподобные п/п, изоэлектронные ряды, имеют тетраэдрическую структуру. 3 ковалентные связи + 1 донорно-акцепторная.

IV	$A^{III} B^V$	$A^{II} B^{VI}$	$A^I B^{VII}$
Ge	GaAs	ZnSe	CuBr
ковал ентная	3 ковалентные	2 ковалентные	1 ковалентная

неполярная	+ 1 д-а	+ 2 д-а	+ 3 д-а
$\chi$			

Элементы удаляются друг от друга, следовательно, растет доля ионности связи и ширина запрещенной зоны, и уменьшается подвижность носителей тока.

Соединени е	Ge	GaAs	ZnSe	CuBr
$\Delta E$ , эВ	0.78	1.53	2.6	2.94

Алмазоподобную структуру имеет большая группа соединений, состоящая из трех.



4 – и более элементов.

### Реальные кристаллические решетки

Металлическая, атомная и ионная решетки в чистом виде существуют очень редко. В каждой кристаллической решетке существуют в какой-то мере все составные части. Электронная плотность решетки  $\varphi = C_1 \varphi_{мет} + C_2 \varphi_{атомн} + C_3 \varphi_{ион}$ , где  $C_1 + C_2 + C_3 = 1$  или 100%

ZnS:  $C_1$  пренебрежимо мала => ковалентно-ионная связь.

InSb: практически отсутствует ионная доля => ковалентно-металлическая связь.

NaSb: ионно-металлическая связь.

Закон постоянства состава и закон эквивалентов и кратных отношений, которые присущи молекулярным соединениям, в твердых телах не реализуется. Следовательно, твердые тела не имеют постоянства состава. Молекулярные соединения, которые имеют строго постоянный состав, называются дальтонидами. Твердые тела, в основном не имеют постоянного состава и называются бертоллидами. Их состав, а значит и свойства, зависят от способа получения.

### Нестехиометрические соединения

TiO<sub>0.58-1.32</sub> – формульный состав, нет молекулярной массы, а есть формульная (разный состав => структура и свойства).

NaCl ( $\text{Na}_{0.999}\text{Cl}$ ,  $\text{NaCl}_{0.999}$ ) – имеет практически ионную кристаллическую решетку => является диэлектриком. ВЗ полностью заполнена.  $\text{Cl}^{S2P6}$

ЗП – свободная зона натрия  $\text{Na}^{3S0}$

$\Delta E = 8 \text{ эВ}$ .

Но обработанный в избытке натрия кристалл NaCl будет иметь n-проводимость.

Все реальные кристаллы имеют дефекты структуры: смещение граней и узлов, наличие примесей. Все нарушения влияют на самые чувствительные свойства – электрические и оптические.

Примеси могут быть трех типов:

1) Образуют разбавленные растворы замещения, когда атом примеси «замещает» основной атом в узле кристаллической решетки. А для этого примесный атом должен иметь примерно такой радиус, что и основной атом, т.е. быть в периодической системе рядом слева или справа. Если примесный атом находится справа. То это будет донорная примесь, которая содержит избыточные электроны, не участвующие в химической связи. Зоны образуются в результате расщепления электронных уровней при их взаимодействии. Примесные атомы образуют раствор, и друг с другом не взаимодействуют => нет расщепления зон. Если примесный уровень слева, то для образования химической связи на внешнем уровне не хватает электронов => образуются дырки. Примесь акцепторная.

2) Примеси внедрения возникают в том случае если примесный атом, малый по размерам попадает в междоузлие. Он не образует химической связи с соседними атомами, но его электроны могут служить носителями тока, если электроотрицательность примесного атома очень мала. В кристаллической решетке Ge находятся между узлами атомы Li (искажают решетку) – создание n-проводимости. Если попадает Cl, обладающий большой электроотрицательностью, то он захватывает электроны от соседних атомов, образуя дырку.

3) Примеси вычитания – отсутствие стехиометрии. Если катионообразователя (ZnSe избыток Zn) – возникает n-проводимость; если избыток анионообразователя (Se) – проводимость p-типа.

Т.е. п/п очень чувствительны к наличию примесей. Требуется тщательная очистка физико-химическими методами: зонная плавка, метод вытягивания по Чохральскому, транспортные реакции.

### **Стеклообразные п/п.**

Селениды, теллуриды, сульфиды элементов V группы образуют аморфные (стеклообразные п/п)

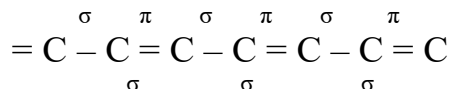
$\text{Sb}_2^{3+}\text{Te}_3^{2-}$ ;  $\text{As}_2^{3+}\text{S}_3^{2-}$ ;  $\text{As}_2^{3+}\text{Se}_3^{2-}$ ;  $\text{As}_2^{5+}\text{Se}_5^{2-}$ ;

Для аморфного состояния характерен только ближний порядок, поэтому зонная теория к ним не применима (она выведена только для кристаллического

состояния), и свойства таких п/п можно объяснить с точки зрения валентной связи. Их проводимость мало зависит от примесей. Она зависит от размеров атомов, образующих соединения. С уменьшением радиуса атома п/п свойства переходят в диэлектрические.

## 2.10 Органические п/п

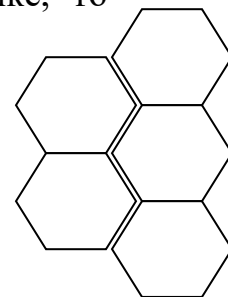
В основном органические соединения – диэлектрики (см. ниже). Однако есть большая группа органических п/п. Её особенностью является наличие сопряженных связей:



т.е. есть электроны коллективного пользования, значит вся молекула обладает свойствами металла и представляет собой одномерный кристалл, а к нему применима зонная теория. Дискретные уровни р-электронов представляют собой валентную зону. Энергия активации электронов есть запрещенная зона. Проводимость внутри молекулы очень велика поскольку р-электроны обладают высокой подвижностью и небольшой энергией возбуждения.

Жидкий бензол является диэлектриком, т.к. электронам трудно преодолеть энергетический барьер, связанный с межмолекулярными взаимодействиями.

Если соединить молекулы бензола так как показано на рисунке, то энергетический барьер уменьшится.



### Диэлектрики

это вещества, которые обладают следующими:

- 1) Большое удельное сопротивление  
 $\rho = 10^{10} - 10^{20} \text{ [Ом/см]}$
- 2)  $E$  – электрическая прочность или пробивное напряжение [В/см]
- 3) Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$ . В одних случаях она мала: 1, 2, 3... в других случаях (для конденсаторов) 40, 80 и более.
- 4) Тангенс угла диэлектрической потери ( $\text{tg}\delta$ )

Диэлектрическими свойствами обладают вещества, которые имеют либо ковалентную решетку, при очень маленьких радиусах атома (С (алмаз)), либо ионную решетку с большой долей ионности и с малыми дефектами кристаллической решетки.

### Молекулярные кристаллические решетки

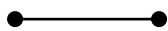
Поскольку молекулярные кристаллические решетки в обычных условиях для неорганических соединений не существует, то речь идет только об органических веществах.

## Органические диэлектрики

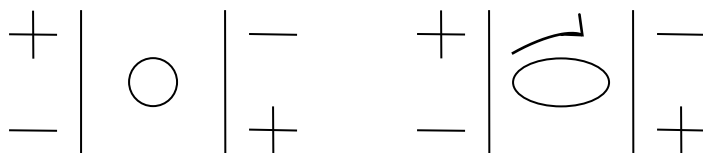
Практически все органические вещества являются диэлектриками. За исключением рассмотренных соединений с сопряженными связями, но диэлектрические свойства органических соединений выражены неодинаково, и зависит это от состава и строения этих соединений.

Различают высоко- и низкочастотные диэлектрики.

$\mu = g \cdot l$  – дипольный момент



если  $\mu = 0$  ( $l = 0$ ), то молекула неполярна, поэтому всё равно как ей располагаться в электрическом поле, и при измени полярности она ведет себя индифферентно. Такой диэлектрик называется высокочастотным. Если  $\mu > 0$ , появляется диполь, и когда полярность быстро меняется, молекула не успевает ориентироваться, а если между молекулами прочная связь и ориентирование происходит в “вязкой” среде, происходит разогрев и пробой диэлектрика



высокочастотный

низкочастотный

Если в молекуле отсутствуют сильно электроотрицательные атомы, такие как O, F, Cl, то связи будут малополярны и молекула в целом тоже будет малополярна, значит диэлектрик может считаться высокочастотным. В молекуле могут быть очень электроотрицательные элементы, но они должны быть симметрично расположены, и, несмотря на большую полярность связи, в результате их симметричного расположения в целом молекулы будут неполярны и тоже могут использоваться в токах высокой частоты. Если же имеющиеся полярные связи не симметричны, то в молекуле наличествует дипольный момент. Такие соединения не могут быть использованы в качестве диэлектриков высокой частоты.

Дипольный момент не всегда отрицательное качество. Его наличие упрочняет химические связи между макромолекулами => увеличивают температуру плавления и механическую прочность. Наличие полярных групп придает хорошие адгезионные свойства, а такие вещества могут быть использованы в составе клеящих композиций.

Полимеры могут иметь

- 1) линейное
- 2) разветвленное
- 3) сетчатое
- 4) пространственное строение

1и2 обладают термопластичными (термообратимыми) свойствами, т.е. могут быть расплавлены, а затем, без изменения свойств. Закристаллизованы. 3и4

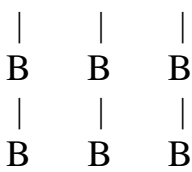
являются термореактивными, т.е. термонеобратимыми. При нагреве они теряют свои исходные свойства. (В кристаллическом и смолообразном состоянии) 100% кристалличности быть не может. Максимальная кристалличность = 80%. Чем больше степень кристалличности, тем выше температура плавления и ниже морозостойкость. Аморфные полимеры более морозостойки.

Полимеры образуются из мономеров (низкомолекулярные вещества) в результате двух видов реакций: полимеризации и поликонденсации.

$(-A-)_n$  – элементарный состав моно- и полимеров одинаков. В результате полимеризации нет побочных продуктов.

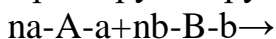
$(-A-B-)_n$  – сополимеризация

$(-A-A-A-A-A-)_n$  – привитая полимеризация



$(-A-A-A-A-V-V-V-V-)_n$  – блок полимеризация

Возникает за счет разрыва двойных или тройных связей и присоединения мономеров друг к другу.



Синтезируются за счет взаимодействия функциональных групп с выделением побочных низкомолекулярных соединений, что может абсорбироваться в объеме полимера и снижать его в частности диэлектрические свойства.

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$  – этен

$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$  – полиэтилен.

1) полиэтилен высокого давления при  $T = 200^\circ\text{C}$ ,  $P = 1.5-3 \cdot 10^3$  Атм.

2) низкого давления в присутствии катализаторов.  $T = 100^\circ\text{C}$ ,  $P = 30$  Атм, катализаторы: соединения Al, Ti, Cl.

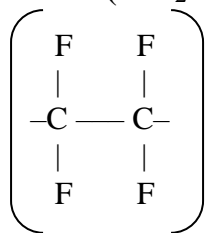
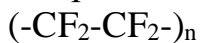
Степень кристалличности полиэтилена низкого давления 65-85% температура плавления = 125-135°C. У полиэтилена высокого давления Степень кристалличности < 60%, температура плавления = 115°C. Полиэтилен весьма устойчив к действию агрессивных сред. Но он стареет под действием ультрафиолетового излучения. При комнатной температуре под действием ультрафиолетового излучения он может храниться до трех лет, при температуре = 160°C уже через час. Катализирует разрушение влаги.

Ценные качества – диэлектричность. Широко применяется для изготовления высокочастотных кабелей. Этот материал может использоваться как в чистом виде, так и в совокупности с другими полимерами, в виде пленок, лаков, компаундов, обладающих высокой водо- и химической стойкостью. Подобными свойствами обладает полибутилен, полистирол. Он линеен и неполярен Полистирол термопластичен, не гигроскопичен и обладает устойчивостью к воде, кислотам и



щелочам, но растворяется в ацетоне, эфире и некоторых других растворителях. Он является очень хорошим диэлектриком и широко применяется в высококачественной изоляции, в телевидении и средствах связи. Из него готовят конденсаторы, антенны, высокочастотные кабели. Используется как важный материал в приборостроении особенно когда нужно высокое сопротивление деформации, на его основе изготавливают компаунды, лаки, пленки, порошкы... Недостаток – низкая теплостойкость и хрупкость, температура размягчения 80-85°C

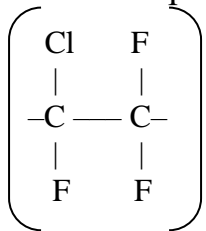
#### Фторопласт 4.



– фторопласт 4 (поли-тетра-фтор-этилен)

Имеет симметричное строение => несмотря на полярность связи, в целом молекула неполярна. Линейный, неполярный, термопластичный, обладает исключительно высокой химической стойкостью, в том числе на него не действуют растворители. Он разрушается под действием расплавленных щелочных металлов и фтора. Очень термостойкий, сохраняет свойства при (-190 – 300°C), плавится при 327°C, разрушается при 400°C с выделением токсичных отходов. Он является наилучшим диэлектриком, особенно в полях высоких и сверхвысоких частот. Его свойства не зависят от частоты. Применяется в агрессивных средах, при высокой влажности. Недостаток – холодная текучесть.

#### Фторопласт 3



Асимметричное строение.

#### Физические процессы в диэлектриках.

Поляризация. Состояние диэлектрика, характеризующееся наличием электрического момента у любого элемента его объема. Вынужденная поляризация (за счет внешнего электрического поля). Спонтанная поляризация. Способность материалов к поляризации характеризуется  $\epsilon$  – относительная

диэлектрическая проницаемость  $\epsilon = \frac{C_{\text{диэл}}}{C_{\text{вак}}}$ .

Два назначения:

- электроизоляционная

- способность накапливать энергию электрического поля

### **Механизмы поляризации:**

1. Электронный механизм: Поляризация происходит за счет упругого смещения и деформации электронных оболочек атомов и ионов.

2. Ионный механизм: Наблюдается в твердых телах с ионным строением, возникает за счет упругого смещения ионов.

3. Дипольный (релаксационный) механизм: Дипольные моменты частично ориентированны под действием поля. В отличие от предыдущих двух после снятия поля поляризация убывает  $\sim \frac{1}{e}$ .

4. Ионно-релаксационный механизм: В некоторых веществах в решетке есть слабосвязанные ионы (энергия связи невелика). Под действием внешнего электрического поля такие слабо привязанные ионы могут быть переброшены на величину больше чем период решетки. После снятия внешнего напряжения они медленно возвращаются в положение равновесия, на это перемещение расходуется энергия. Этот вид поляризации называют вредным, так как на высоких частотах мешает время релаксации и рассеивается много энергии.

5. Электронно-релаксационный механизм: Поляризуется за счет избытка электронов или дырок, так же является вредным механизмом поляризации.

6. Резонансная поляризация: Наблюдается на очень высоких частотах (оптический диапазон), если частота электрического поля совпадает с одной из резонансных частот электронных орбит, связей и др.

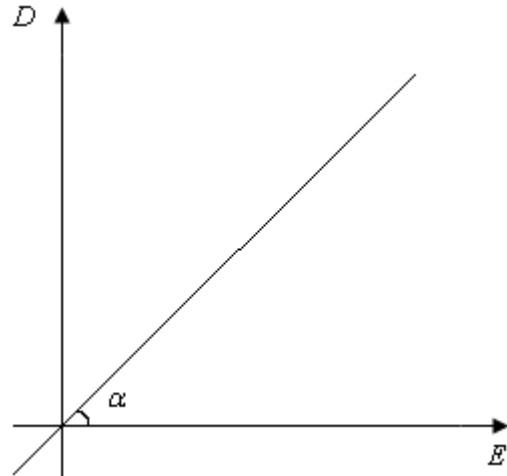
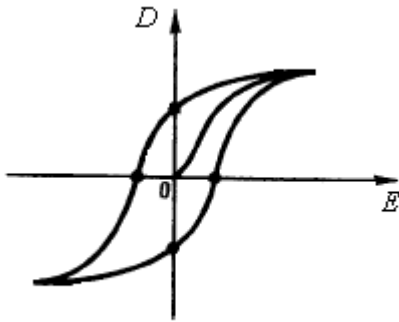
7. Миграционный механизм: Миграционная поляризация наблюдается в твердых телах неоднородной структуры, содержащей большое количество примесей и макроскопических неоднородностей. Проявляется в перемещении этих неоднородностей, является вредной, так как поглощается много энергии.

8. У сегнетоэлектриков наблюдается самопроизвольная поляризация. Она проявляется в наэлектризованности и сохранении наэлектризованности в отсутствие внешнего электрического поля.

### **Линейные и нелинейные диэлектрики**

У линейных диэлектриков зависимость между напряженностью и индукцией представляет прямую линию, угол наклона определяется диэлектрической проницаемостью среды.

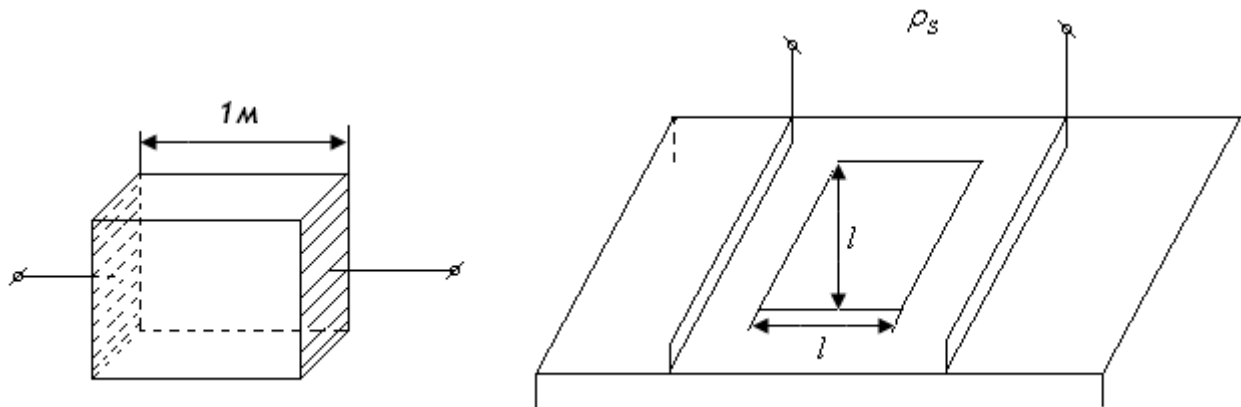
$$\operatorname{tg} \alpha \sim \varepsilon$$



Зависимость линейная значит,  $\varepsilon$  не зависит от напряженности приложенного поля.

### Нелинейные диэлектрики.

У нелинейных диэлектриков может проявляться насыщение и гистерезис.



### Удельное объемное сопротивление.

$\rho$  - сопротивление численно равно сопротивлению куба материала с ребром 1 метр.  $[\rho] = 1 \cdot \text{Ом} \cdot \text{м}$

### Удельное поверхностное сопротивление

На поверхность укреплены два электрода и измерено сопротивление между ними. Толщина образца должна быть больше размеров квадрата. Размеры  $L$

Значения не имеют.  $[\rho_s] = \text{Ом}$

Используются так же величины обратные сопротивлению: удельная объемная и поверхностная проводимости.

Проводимость по постоянному напряжению на основе сквозного тока.

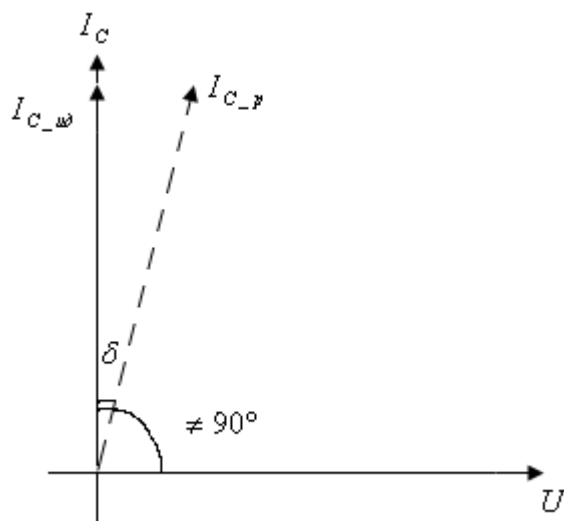
Электропроводность диэлектриков зависит от многих факторов, таких как:

1. Агрегатное состояние
2. Влажность
3. Температура

При длительном воздействии внешнего электрического поля проводимость может меняться. Если сквозной ток при длительном воздействии уменьшается, то проводимость была обусловлена в основном ионами примесей. В результате происходит электрическая очистка образца. Если сквозной ток со временем увеличивается, то причина в старении под напряжением (накопление разнообразных дефектов). В некоторых материалах может наблюдаться анизотропия проводимости, которая проявляется в том, что в различных направлениях проводимость может, меняться в большое число раз (обусловлено строением кристаллической решетки). При этом эти направления зависят от осей симметрии кристалла (в кварце до 1000 раз).

### Потери в диэлектриках.

Диэлектрическими потерями называются электрической мощностью затрачиваемую на нагрев диэлектрика при прохождении через него электрического тока. При постоянном напряжении нагревают диэлектрик. При переменном напряжении нагрев проявляется многими различными механизмами на различных частотах. Так как потери обусловлены сразу действиями нескольких механизмов, то их сумма является сложной функцией.



Угол  $\delta$  или тангенс угла потерь  $tg \delta$ .

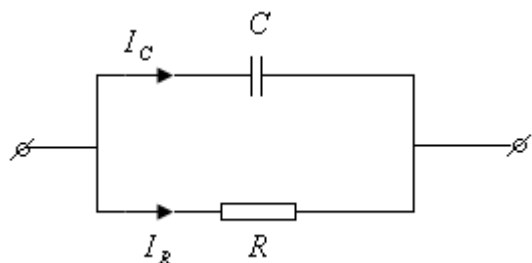
Углом диэлектрических потерь называют угол, дополняющий до  $90^\circ$  угол сдвига фаз между токами и напряжениями в емкостной цепи.

Так как есть потери, есть активная составляющая. Чем больше  $\delta$ , тем больше потери.

$$tg \delta = \frac{I_R}{I_C}$$

Схема замещения реального конденсатора:

Все потери конденсатора описываются неким резистором включенным параллельно конденсатору.



$$tg \delta = \frac{1}{R \omega C}$$

$$P_{акт\_ном} = U^2 \omega C tg \delta, \text{ где } \delta \text{ зависит от частоты.}$$

Вводится коэффициент диэлектрических потерь:

$$\varepsilon'' = \varepsilon \cdot \operatorname{tg} \delta$$

### Виды диэлектрических потерь:

1. Потери на электропроводность (этот вид потерь, как правило, от частоты не зависит).
2. Релаксационные потери (Обусловлены активной составляющей поляризационных токов. Наблюдаются не при всех видах поляризации, а только у тех, в которых имеет место релаксация. Эти потери особенно заметны на ВЧ).
3. Ионизационные потери (Проявляются в газообразных диэлектриках, энергия идет на ионизацию нейтральных атомов и молекул).
4. Резонансные потери (Проявляются при совпадении частоты внешнего колебания с резонансной частотой атомов и молекул. Это ведет к тому, что  $A_M$  атомов и молекул возрастает, за счет этого возрастают тепловые потери.)

### Пробой диэлектриков.

Во внешнем электрическом поле большой напряженности диэлектрик может потерять свои изоляционные свойства ( $E > E_0$ ). При этом в диэлектрике образуется проводящий канал – пробой.

Величина  $U_{np}$  зависит от следующих факторов:

1. Вид материала
2. Толщина материала
3. Конфигурация

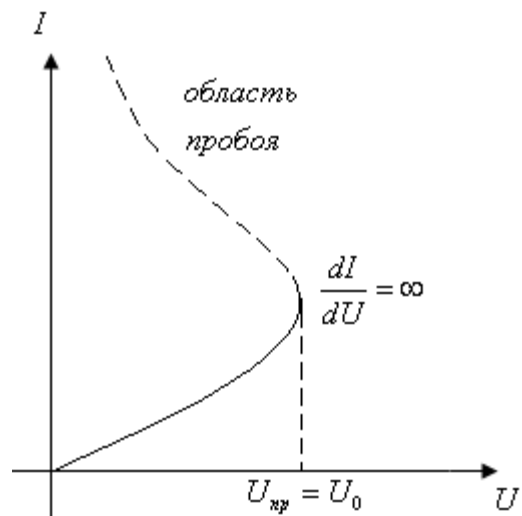
электрического поля (форма электродов)

Если поле примерно однородное, то пробой наступает медленнее, чем в случае неравномерной напряженности.  $U_{np}$  - характеризует не способность материала, а способность изделия из этого материала.

Электрическая прочность – минимальная напряженность  $\vec{E}$  однородного электрического поля приводящего к пробую.

$$E_{np} = \frac{U_{np}}{h} \quad h - \text{толщина}$$

При пробое газообразного диэлектрика из-за высокой подвижности молекул после снятия напряжения пробитый участок восстанавливает свои свойства. В



основном пробой твердого диэлектрика приводит к разрушению. Пробивные свойства воздуха зависят от:

1. Давление
2. Влажность
3. Внешняя ионизация

По сравнению с остальными диэлектриками  $E_{np}$  воздуха не велико. Пробой в воздухе может развиваться по двум механизмам:

1. Ударная ионизация
2. Фотоионизация

Электрическая прочность газов на различных частотах может меняться. На ВЧ может быть больше на постоянном напряжении. У инертных газов электрическая прочность, как правило, ниже, чем у воздуха.

Жидкие диэлектрики при нормальных условиях имеют более высокую электрическую прочность, чем газы. В то же время наличие примеси сильно ухудшает электрические свойства. В твердых диэлектриках наблюдаются пробои трех типов:

- электрический
- тепловой
- электрохимический

Сущность электрического пробоя заключается в следующем. Из немногих имеющихся электронов, ускоряемых полем, образуются лавины. Если таких лавин много, то в них возникает высокое давление и материал разрушается.

Тепловой пробой характерен для материалов с большими диэлектрическими потерями. У материалов с большими диэлектрическими потерями большая активная составляющая тока. Если есть активная составляющая, происходит выделение тепла. Если охлаждение недостаточно, то материал термически разрушается. В результате протекания тока меняется химический состав диэлектрика. Материал стареет и возникает пробой.